

METHOD FOR RECOVERING VALUABLE MATERIAL FROM DISCARDED PRINTED BOARD

Patent number: JP2002177922
Publication date: 2002-06-25
Inventor: TSUJI TERUO
Applicant: IBIDEN CO LTD; IBIDEN ENGINEERING KK
Classification:
- **international:** B09B3/00; C08J11/16; C22B1/00; C22B7/00
- **european:**
Application number: JP20000376420 20001211
Priority number(s): JP20000376420 20001211

Report a data error here

Abstract of JP2002177922

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method which is used for recovering valuable materials from a discarded printed board such as waste package board and in particular, capable of effectively separating and recovering such valuable material, more specifically, metals. **SOLUTION:** This method for recovering valuable materials from a discarded printed board consisting of a resin part and a circuit part, comprises dissolving and separating a resin component in the resin part also containing glass fiber or the like and thereafter, dissolving metals which are constituent components of the circuit part, to recover the metals from the discarded printed board.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-177922

(P2002-177922A)

(43) 公開日 平成14年6月25日 (2002.6.25)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームト* (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|-----------------|
| B 0 9 B 3/00 | | C 0 8 J 11/16 | Z A B 4 D 0 0 4 |
| | Z A B | C 2 2 B 1/00 | 6 0 1 4 F 3 0 1 |
| C 0 8 J 11/16 | Z A B | 7/00 | F 4 K 0 0 1 |
| C 2 2 B 1/00 | 6 0 1 | B 0 9 B 3/00 | 3 0 4 Z |
| 7/00 | | | Z A B |

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-376420(P2000-376420)

(22) 出願日 平成12年12月11日 (2000. 12. 11)

(71) 出願人 000000158

イビデン株式会社

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

(71) 出願人 591098112

イビデンエンジニアリング株式会社

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

(72) 発明者 辻 輝雄

岐阜県大垣市木戸町1122番地 イビデンエ

ンジニアリング株式会社木戸事業所内

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外2名)

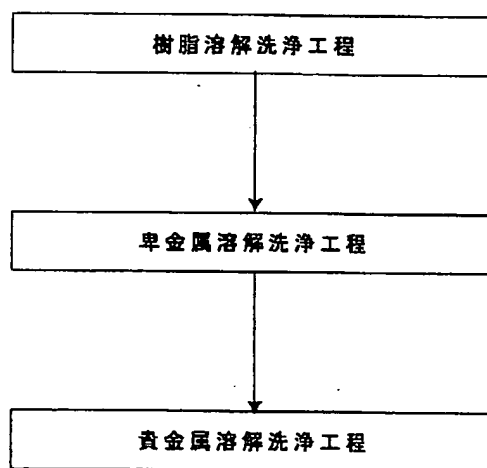
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 廃棄されたプリント基板からの有価物の回収法

(57) 【要約】

【課題】 廃パッケージ基板等の廃プリント基板から有価物を回収する方法において、有価物である金属を効果的に分離して回収する方法を提供する。

【解決手段】 廃棄されたプリント基板からの有価物の回収法であって、上記プリント基板を構成する樹脂部と回路部とのうち、上記樹脂部の樹脂成分を溶解分離した後、上記回路部を構成している金属を溶解して回収することを特徴とする廃棄されたプリント基板からの有価物の回収法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 廃棄されたプリント基板からの有価物の回収法であって、前記プリント基板を構成する樹脂部と回路部とのうち、前記樹脂部の樹脂成分を溶解分離した後、前記回路部を構成している金属を溶解して回収することを特徴とする廃棄されたプリント基板からの有価物の回収法。

【請求項2】 樹脂成分を溶解分離する方法として、加熱・加圧水酸化処理する方法を用いる請求項1記載の廃棄されたプリント基板からの有価物の回収法。

【請求項3】 樹脂成分を溶解分離し、樹脂部で覆われていた回路部の金属面を露出させた後、前記回路部を構成する金属を溶解して回収する請求項1または2記載の廃棄されたプリント基板からの有価物の回収法。

【請求項4】 回路部を構成する金属である卑金属と貴金属とを、個別に順次溶解して回収する請求項1～3のいずれかに記載の廃棄されたプリント基板からの有価物の回収法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、廃棄されたパッケージ基板等のプリント基板（以下、廃基板ともいう）から効果的に有価物を分離して回収する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、廃棄されたパッケージ基板等のプリント基板は、破碎して基板に亀裂等を生じさせ、基板の担体に形成された卑金属回路の断面部分等を露出させた後に、卑金属や貴金属を回収していた。

【0003】このような金属の回収方法として、特開昭51-6124号公報には、硫酸と過酸化水素の混合酸を用いて金属を溶解した後、これらの金属を分離・回収する方法が開示されている。回路を構成する金属を溶解させる際、金属の回収率を向上させるために、特開平11-36020号公報では、硝酸、塩酸、硫酸といった強酸等を使用しており、また、最近では、シアン化合物を用いている。

【0004】また、特開平2-88725号公報や、特開平10-296225号公報等においては、プリント基板を800℃以上に加熱した後、破碎して篩い分けする方法が開示されており、特開2000-104126号公報では、プリント基板を破碎した後、熔融精錬炉で1300～1600℃に加熱し、熔融分離する方法等が提案されている。

【0005】しかしながら、近年、プリント基板は微細化が進みパッケージ化が急速に進行しているため、粉碎・溶解処理法を用いて廃基板を処理しようとする、従来程度の粉碎処理だけで回路の金属面の大部分を露出させることが困難で、より細かく破碎しなければならなくなってきている。そのため、粉碎作業コストは増大し、破碎作業環境の悪化や粉碎工程の複雑化を招いている。

【0006】また、回路を構成している卑金属の露出が不完全になりやすく、従来と同じような金属の回収効率を得ることが困難になってきている。また、微細化された廃基板は、回路を構成する金属の溶解工程における溶解液の分離・洗浄作業において、破碎が進めば進むほどに洗浄は不完全になり易く、その洗浄コストは増大化している。さらに、微細に破碎された合成樹脂とガラス繊維とからなる非溶解混合物は、微細に粉碎された混合状態ゆえに再利用が進まず、主として埋立て処理されている。

【0007】一方、加熱・篩分離法では、廃基板の担体成分であるガラス繊維が冷却時に熱ショックを受ける800℃以上という高い加熱温度を必要とする割には比重差を利用する風選工程で完全に金属成分の分離ができず、分離物質毎に溶解しても各金属成分の混じった溶液になって、精製工程の複雑さが解消されおらず、熔融法は、合金から個別の金属を回収するという発想で、容易に高効率に分離回収する方法とは言い難い。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、廃基板の破碎・溶解処理法において、金属の回収率を上げようとすれば廃基板を微細に破碎せねばならず、このように微細に破碎すると再利用が困難になる。一方、廃基板を確な破碎ですませると金属の回収率が低下してしまう。また、強引に回収率を上げようと貴金属と卑金属との両方を同時に溶解する王水等を使用すると、貴金属と卑金属との混在液が得られるため、分離工程が複雑になるというジレンマが生じていた。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、廃基板から有価物を回収する方法において、廃基板を微細に破碎することなく、回路を形成する金属を高効率に、しかも貴金属と卑金属とが分かれた状態で回収することができる方法を提供するものである。

【0010】すなわち、本発明は、廃棄されたプリント基板からの有価物の回収法であって、上記プリント基板を構成する樹脂部と回路部とのうち、上記樹脂部の樹脂成分を溶解分離した後、上記回路部を構成している金属を溶解して回収することを特徴とする廃棄されたプリント基板からの有価物の回収法である。

【0011】上記有価物の回収法において、上記樹脂成分を溶解分離する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、加熱・加圧水酸化処理する方法を用いることで、上記樹脂成分を溶解分離し、上記樹脂部で覆われていた回路部の金属面を露出させた後、上記回路部を構成する金属を溶解して回収することが望ましい。さらに、金属を溶解回収する際、回路部を構成する金属である卑金属と貴金属とを、個別に順次溶解して回収することが望ましい。

10

20

30

40

50

【0012】このように、廃基板を反応器内で加熱・加圧しながら水溶液と接触させ、樹脂部を構成する合成樹脂成分を固体から液体に変化させ、ガラス繊維と分離し、これにより生じた空間から回路を構成する金属成分を溶解させる方法を採用することにより、効率よくこれらの金属を回収することができる。

【0013】すなわち、上記方法により、樹脂部が占めていたスペースは空間となり、基板内で回路を形成していた銅等の卑金属は、樹脂に被覆された状態から空間に露出された状態となるため、溶解液と直接かつ同時に無数の場所で接触させることができ、貴金属を溶解せず、卑金属のみを溶解する塩酸等の一般的な酸の使用が可能となる。その結果、卑金属の溶解・分離後に王水やシアン化塩等を用いて貴金属を溶解することができ、従来のように卑金属と貴金属との混合液から貴金属を分離する必要がなくなる。したがって、卑金属と貴金属とが最初から分離した溶液を得ることができ、精製工程を簡単にすることができる。

【0014】また、溶解液は露出した金属と数多くの場所で容易に素早く、かつ、同時に接触することができるために、従来のように金属を溶解した溶解液がさらにその奥の金属を溶解するために溶解液の濃度を高濃度にする必要がなくなると同時に溶解に要する時間を従来より大幅に短縮することができ、また、溶解液量は必要最小限に少なくすることができる。以下、本発明を実施の形態により、具体的に説明する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、プリント基板を構成する樹脂部と回路部とのうち、上記樹脂部の樹脂成分を溶解分離した後、上記回路部を構成している金属を溶解して回収することを特徴とする廃棄されたプリント基板からの有価物の回収法である。

【0016】以下、本発明を図面に基づいて説明する。図1は本発明の廃棄されたプリント基板からの有価物の回収法における各工程を示すチャート図であり、図2は、樹脂溶解洗浄工程における物質の流れを示すフロー図であり、図3は、卑金属溶解洗浄工程及び貴金属溶解洗浄工程における物質の流れを示すフロー図である。

【0017】図1に示すように、本発明の上記有価物の回収法は、樹脂溶解洗浄工程、卑金属溶解洗浄工程、及び、貴金属溶解洗浄工程から成り立っている。

【0018】本発明では、まず、樹脂溶解洗浄工程を行う。本発明で対象となる廃基板としては、例えば、半導体チップを搭載した単層又は複数層の導体回路を有するパッケージ基板等が挙げられる。

【0019】これらの廃基板は、上述したように、通常、樹脂部と回路部とからなり、樹脂部は、合成樹脂のほかには補強材としてガラス繊維等が含まれている。樹脂部を構成する樹脂成分としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹

脂、マレイミド樹脂等が挙げられる。また、回路部は、Cu、Al、Ni、Cr等の卑金属とAu、Ag、Pd等の貴金属よりなり、Au等の貴金属は、回路が露出する部分を酸化から保護するための保護層として形成されている。

【0020】上記樹脂溶解洗浄工程においては、図2に示すように、全ての弁を閉じた状態で反応器1の中に廃基板を入れ、弁5a、5d及び5eを開いて薬液注入ポンプ2aを作動させ、樹脂溶解液槽3から樹脂溶解液を予熱用熱交換器4を経由して反応器1中に注入した後、弁5a、5d及び5eを閉じて反応器1を密閉状態とし、反応器1に設けられた加熱器手段で、反応器1を加熱・加圧して、廃基板の樹脂部を構成する樹脂成分を固体状態から液体状態にする。

【0021】そして、弁5bを開いて反応器1中の液体成分と固体成分とをフィルター9で濾過分離した後、弁5cを開いて洗浄液注入ポンプ2bによって洗浄液槽6から注入される洗浄液及び/又は弁5fを開いて注入されるスチームで、反応器1及びフィルター9上の固体成分を洗浄する。なお、上記液体成分は、上記加熱・加圧工程で溶解した樹脂成分と該樹脂成分の溶解に用いた樹脂溶解液との混合液体であり、この液体成分は、比重の差によって水と樹脂分解生成物とに分離することができる。また、上記固体成分は、ガラス繊維と回路部を構成する金属（卑金属及び貴金属）とを含有する溶解残渣である。

【0022】反応器1は、廃基板をその内部に搬入するためのハッチが設けられており、予熱用熱交換器4、フィルター9及びトラップ8に、それぞれ弁及び配管を介して接続している。このような反応器1としては、例えば、高温、高圧及び気密特性に優れたオートクレーブ等を挙げることができる。

【0023】上記樹脂溶解液は、廃基板1重量部に対して、アルカリ剤を含んだ水溶液50～100重量部であることが望ましい。上記アルカリ剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられ、そのpHは、8.5～9.0程度に調整されることが望ましい。

【0024】反応器1の加熱温度は、260～500℃が望ましく、320～460℃がより望ましい。加熱温度が260℃未満であると、樹脂成分を十分に溶解することができない場合があり、一方、加熱温度が500℃を超えると、樹脂成分を完全に溶解することはできるが、反応器1の破損を防止するためには極めて大規模な装置とする必要があり、コスト面で問題が生じる。発生するガスは、弁5dからトラップ8を経由して外部に排出することができる。なお、加熱温度（反応温度）を295℃以上に上昇させると、樹脂成分の溶解速度が向上する。下記の表1には、反応温度と積層基板（N・P・G A廃基板）の重量減少との関係を示している。

【0025】

* * 【表1】

反応温度と廃基板重量（圧力：20MPa、保持時間：30分）

| 反応温度（℃） | 廃基板重量 | 重量減少 |
|---------|----------|----------|
| 常温 | 9.229g/枚 | — |
| 250 | 9.051g/枚 | 0.178g/枚 |
| 280 | 8.745g/枚 | 0.484g/枚 |
| 300 | 8.298g/枚 | 0.931g/枚 |
| 320 | 7.462g/枚 | 1.767g/枚 |
| 350 | 7.397g/枚 | 1.832g/枚 |

【0026】反応器1の加圧は、12～25MPaであることが望ましく、14.6～23MPaであることがより望ましい。加圧が12MPa未満であると、樹脂成分を十分に溶解することができない場合があり、一方、加圧が25MPaを超えると、反応器1が破損する可能性がある。

【0027】反応器1の加熱・加圧時間は、10～120分であることが望ましく、20～40分であることがより望ましい。加熱・加圧時間が10分未満であると、樹脂成分を十分に溶解することができない場合があり、一方、120分を超えると、樹脂成分の溶解の進行は殆ど見られなくなるため、これ以上続けると作業効率の低下を招く。

【0028】このような条件で、反応器1中に搬入した廃基板を樹脂溶解液とともに加熱・加圧することにより、廃基板中の樹脂部を構成する樹脂成分が低分子状態の液体状態にまで分解し、上記樹脂部を構成していた樹脂成分とガラス繊維とを分離することができる。

【0029】次いで、卑金属溶解洗浄工程を行う。この卑金属溶解洗浄工程では、図3に示すように、全ての弁を閉じた状態で、反応器から取り出した廃基板の溶解残渣を溶解槽10に投入した後、弁15aを開き、薬液注入ポンプ12aを用い、卑金属の溶解液を貯蔵した卑金属溶解液槽13から一般的な酸を溶解槽10に注入し、回路部を構成する卑金属を溶解させる。この後、弁15bを開き、フィルタ19で濾過し、卑金属溶解残渣と卑金属含有液とを分離し、卑金属含有液を卑金属液槽17aに貯留する。なお、上記卑金属が溶解する際にガスが発生するが、この発生したガスは、ガス洗浄槽14を通して洗浄された後、外部に排出されるようになっている。

【0030】次に、弁15a、15bを閉じてから、弁15c、15dを開け、洗浄液注入ポンプ12cによって洗浄液層16から注入される洗浄液、及び/又は、弁15hを開いて注入されるスチームで溶解槽10の卑金属溶解残渣を洗浄し、洗浄排水を洗浄液排水槽17bに貯留する。この卑金属溶解洗浄工程が終了した後、再度、全ての弁を閉じる。

【0031】卑金属を溶解する一般的な酸としては、例

えば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等が挙げられる。例えば、一般的な酸として塩酸を使用する場合、その濃度は、3～6Nが望ましい。従って、このような酸を卑金属溶解液槽13に貯蔵しておき、溶解槽10に注入するが、その際に、溶解時間を短縮するために加温する手法を排除するものではない。

【0032】次いで、貴金属溶解洗浄工程を行う。この貴金属溶解洗浄工程では、図3に示すように、弁15eを開き、薬液注入ポンプ12bを用い、貴金属の溶解液を貯蔵した貴金属溶解液槽14から貴金属溶解液を溶解槽10に注入し、卑金属溶解残渣中の貴金属を溶解させた後、弁15fを開き、フィルタ19で濾過し、貴金属溶解残渣と貴金属含有液とを分離し、貴金属含有液を貴金属液槽18aに貯留する。なお、上記貴金属が溶解する際にガスが発生するが、この発生したガスは、ガス洗浄槽14を通して洗浄された後、外部に排出されるようになっている。

【0033】次に、弁15e、15fを閉じてから、弁15c、15gを開け、洗浄液注入ポンプ12cによって洗浄液槽16から注入される洗浄液、及び/又は、弁15hを開いて注入されるスチームで溶解槽10の貴金属溶解残渣を洗浄し、洗浄排水を洗浄液排水槽18bに貯留する。フィルタ19上に残留した上記貴金属溶解残渣は、例えば、ガラス繊維強化プラスチックの成分であったガラス繊維である。

【0034】回路部を構成する貴金属を溶解する溶液としては、例えば、王水、シアン化塩溶液等が挙げられる。例えば、貴金属を溶解する溶液として、シアン化塩溶液を使用する場合、その濃度は、0.01～1mol/Lが望ましい。従って、このような溶液を貴金属溶解液槽14に貯蔵し、溶解槽10に注入するが、その際に、溶解時間を短縮するために加温する手法を講じるのを排除するものではない。

【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0036】実施例1

本実施例では、プラスチックパッケージ（BGA）基板の廃基板を対象として、有価物の回収を行った。図4

は、プラスチックパッケージ基板を模式的に示す断面図であり、ガラス繊維を含有するベース基板23の上に銅等の卑金属からなる回路部22が形成されており、回路が露出する両端部には、金等の貴金属からなる被覆層21が形成されている。

【0037】本実施例では、このような構成のプラスチックパッケージ基板の廃基板(2.19761g/枚)を反応器に入れた後、該反応器にpH8.5に調整した水酸化ナトリウム水溶液を100g注入し、320℃、15MPaまで加熱・加圧して10分間保持した後に減圧、洗浄した。そして、溶解残渣中の卑金属(Cu)を、4Nの塩酸を用いて溶解させた後、水洗し、次いで、王水で貴金属(Au)を溶解させた後、水洗した。*

(温度320℃、圧力15MPa、時間10分)

| | 廃基板重量 | 銅回収量 | 金回収量 |
|------|--------|----------|--------|
| 実施例1 | 2.198g | 434.16mg | 0.03mg |
| 比較例1 | — | 1.60mg | 0.03mg |

【0040】実施例2

実施例1とは異なるプラスチックパッケージ基板の廃基板(1.80957g/枚)を実施例1と同じ条件で処理した結果、表3に示すように、比較例2に比べ、銅を972倍の350.04mg、金を3.5倍の0.095mg回収することができた。

【0041】比較例2

※

(温度320℃、圧力15MPa、時間10分)

| | 廃基板重量 | 銅回収量 | 金回収量 |
|------|--------|----------|---------|
| 実施例2 | 1.809g | 350.04mg | 0.10mg |
| 比較例2 | — | 0.36mg | <0.03mg |

【0043】実施例3

本実施例では、積層基板の廃基板を対象として、有価物の回収を行った。図5は、積層基板を模式的に示す断面図であり、ガラス繊維を含有するベース基板23の上に銅等の卑金属からなる回路22が層間樹脂絶縁層24を挟んで複数層積層形成されており、回路が露出する端部には、金等の貴金属からなる被覆層21が形成されている。

【0044】図5に示す積層基板の廃基板(9.22911g/枚)を反応器に入れた後、該反応器にpH8.5に調整した水酸化ナトリウム水溶液を675g注入し、350℃、20MPaまで加熱・加圧して20分間保持した後に減圧、洗浄した。そして、溶解残渣中の卑

*その結果、表2に示すように、従来法で行った下記の比較例1に対して、銅を271倍の434.16mg回収することができ、金は最初から露出しているために差が生じなくて0.03mgと同じ量を回収することができた。

【0038】比較例1

実施例1と同じ構成のプラスチックパッケージ基板の廃基板を二つ割にした後、王水処理し、卑金属(Cu)及び貴金属(Au)を同時に回収した。その結果を表2に示す。

【0039】

【表2】

20※実施例2と同じ構成のプラスチックパッケージ基板の廃基板を二つ割にした後、王水処理し、卑金属(Cu)及び貴金属(Au)を同時に回収した。その結果を表3に示す。

【0042】

【表3】

金属(Cu)を、4Nの塩酸を用いて溶解させた後、水洗し、次いで、王水で貴金属(Au)を溶解させた後、水洗した。その結果、表4に示すように、従来法で行った下記の比較例3に対して、銅を12倍の653mg、金が1.5倍の2.969mgが回収することができた。

【0045】比較例3

40 実施例3と同じ構成の積層基板の廃基板を二つ割にした後、王水処理し、卑金属(Cu)及び貴金属(Au)を同時に回収した。その結果を表4に示す。

【0046】

【表4】

(温度350℃、圧力20MPa、時間20分)

| | 廃基板重量 | 銅回収量 | 金回収量 |
|------|--------|----------|--------|
| 実施例3 | 9.229g | 653.16mg | 2.97mg |
| 比較例3 | — | 52.81mg | 1.94mg |

【0047】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の廃棄されたプリント基板からの有価物の回収法を用いると、樹脂成分が占めていた区域が空間になって樹脂成分に覆われていた回路金属部分が露出し、回路部を構成する卑金属は容易に一般的な酸に溶解できるようになり、次の工程で貴金属との分離溶解が可能となる。このために卑金属の回収率が大幅に向上し、貴金属との分離工程が不要となって、産業への寄与は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の廃棄されたプリント基板からの有価物の回収法における各工程を示すチャート図である。

【図2】本発明の樹脂溶解洗浄工程の一実施例を示すシステムフロー図である。

【図3】本発明の卑金属及び貴金属溶解洗浄工程の一実施例を示すシステムフロー図である。

【図4】プラスチックパッケージ基板を模式的に示す断面図である。

【図5】積層基板を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 反応器
- 2 a 薬液注入ポンプ
- 2 b 洗浄液注入ポンプ
- 3 樹脂溶解液槽

* 4 予熱用熱交換器

5 a～d 弁

6 洗浄液槽

10 7 加熱器

8 トラップ

9 フィルタ

10 溶解槽

11 ガス洗浄器

12 a、b 薬液注入ポンプ

12 c 洗浄液注入ポンプ

13 卑金属溶解液槽

14 貴金属溶解液槽

15 a～g 弁

20 16 洗浄液槽

17 a 卑金属液槽

17 b 洗浄液排水槽

18 a 貴金属液槽

18 b 洗浄液排水槽

19 フィルタ

21 被覆層

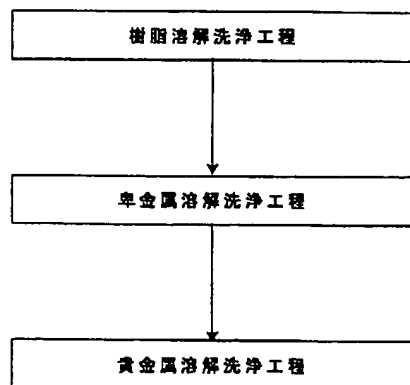
22 回路部

23 ベース基板

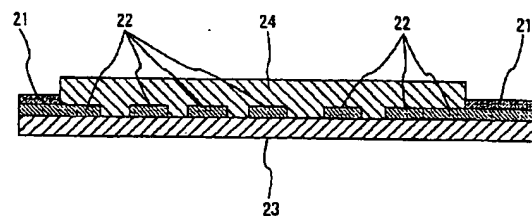
24 樹脂部

* 30

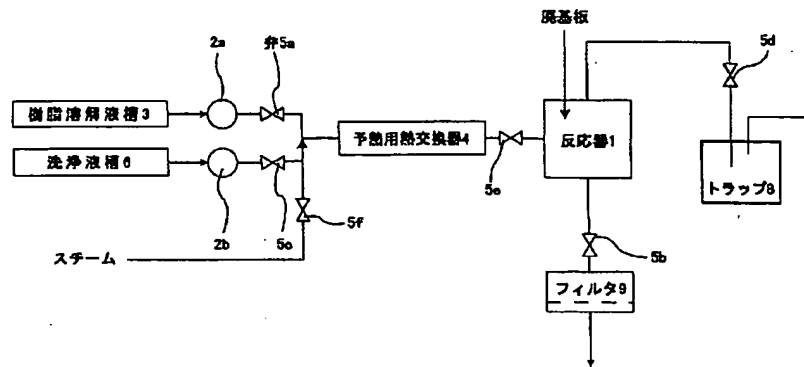
【図1】



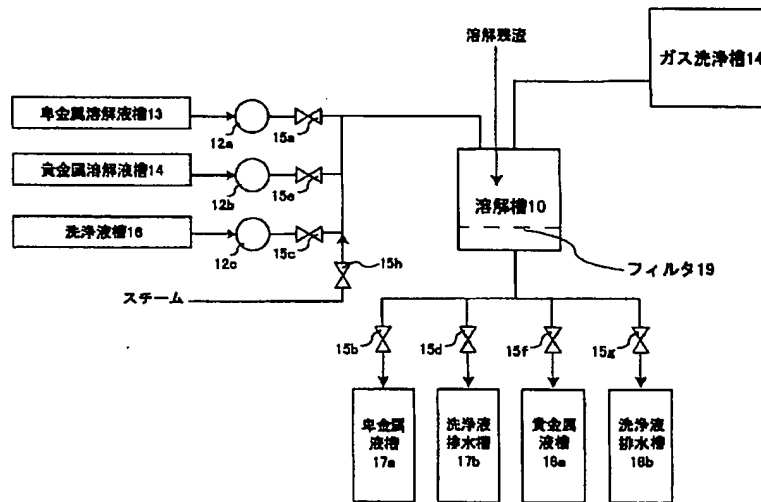
【図4】



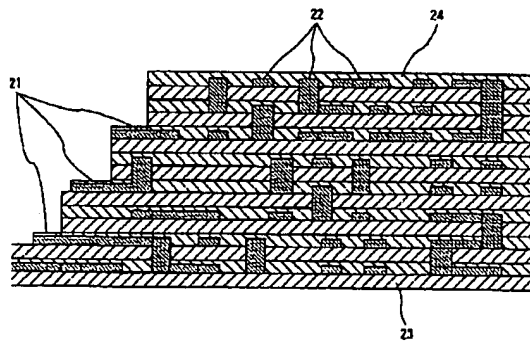
【図2】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4D004 AA24 AB03 AB10 BA05 CA12
CA13 CA29 CA34 CA35 CA36
CA39 CA40 CA41 CA47 CB04
CB31 CC01 CC03 CC04 CC11
CC12 DA06 DA07
4F301 AA22 AA24 AA27 AA30 AB02
AD01 AD02 AD04 CA09 CA23
CA24 CA26 CA42 CA53 CA64
CA65 CA68 CA72 CA73
4K001 AA04 AA09 BA22 CA49 DB02
DB08

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-177922

(43)Date of publication of application : 25.06.2002

(51)Int.Cl. B09B 3/00
 C08J 11/16
 C22B 1/00
 C22B 7/00

(21)Application number : 2000-376420

(71)Applicant : IBIDEN CO LTD
 IBIDEN ENGINEERING KK

(22)Date of filing : 11.12.2000

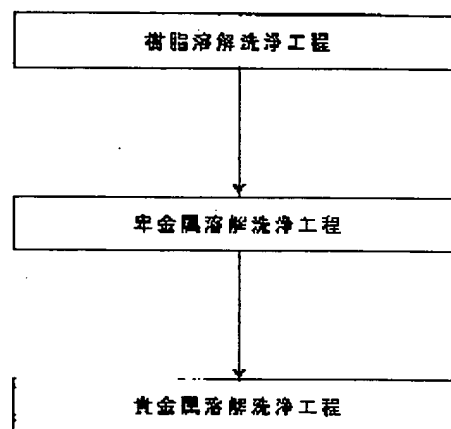
(72)Inventor : TSUJI TERUO

(54) METHOD FOR RECOVERING VALUABLE MATERIAL FROM DISCARDED PRINTED BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method which is used for recovering valuable materials from a discarded printed board such as waste package board and in particular, capable of effectively separating and recovering such valuable material, more specifically, metals.

SOLUTION: This method for recovering valuable materials from a discarded printed board consisting of a resin part and a circuit part, comprises dissolving and separating a resin component in the resin part also containing glass fiber or the like and thereafter, dissolving metals which are constituent components of the circuit part, to recover the metals from the discarded printed board.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The method of collecting the valuables from the discarded printed circuit board which is characterized by dissolving and collecting the metals which constitute said circuit section after carrying out dissolution separation of the resinous principle of said resin section among the resin sections and the circuit sections which are a method of collecting the valuables from the discarded printed circuit board, and constitute said printed circuit board.

[Claim 2] The method of collecting the valuables from the discarded printed circuit board according to claim 1 using the approach of making a resinous principle the approach of carrying out dissolution separation, and carrying out heating / pressurization hydroxylation processing.

[Claim 3] The method of collecting the valuables from the discarded printed circuit board according to claim 1 or 2 for dissolving and collecting the metals which constitute said circuit section, after exposing the metal side of the circuit section which carried out dissolution separation of the resinous principle, and was covered in the resin section.

[Claim 4] The method of collecting the valuables from the discarded printed circuit board according to claim 1 to 3 for carrying out the sequential dissolution and collecting the base metal and noble metals which are metals which constitute the circuit section according to an individual.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of separating and collecting valuables from printed circuit boards (henceforth a waste substrate), such as a discarded package substrate, effectively.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, crush printed circuit boards, such as a discarded package substrate, and they made the substrate produce a crack etc., and after exposing the cross-section part of the base-metal circuit formed in the support of a substrate etc., they were collecting base metal and noble metals.

[0003] After dissolving a metal, using a sulfuric acid and the mixed acid of a hydrogen peroxide as the recovery approach of such a metal, the method of separating and collecting these metals is indicated by JP.51-6124.A. In case the metal which constitutes a circuit is dissolved, in order to raise metal recovery, in JP.11-36020.A, strong acid, such as a nitric acid, a hydrochloric acid, and a sulfuric acid, etc. is used and, recently, cyanides is used.

[0004] Moreover, in JP.2-88725.A, JP.10-238225.A, etc., the approach of crushing and sifting out, after heating a printed circuit board at 800 degrees C or more is indicated, in JP.2000-104126.A, after crushing a printed circuit board, it heats at 1300-1600 degrees C at a melting refinement furnace, and the approach of carrying out melting separation etc. is proposed.

[0005] However, since detailed-ization progresses and package-ization is advancing quickly, if it is going to process a waste substrate using grinding / dissolution approach conventionally, only by grinding processing of extent, a printed circuit board is difficult to expose most metal sides of a circuit, and it must crush it more finely in recent years. Therefore, grinding activity cost increased and has caused aggravation of crushing work environment, and complication of a grinding process.

[0006] Moreover, exposure of the base metal which constitutes the circuit tends to become imperfect, and it is becoming difficult to acquire the recovery effectiveness of the same metal as usual. Moreover, in separation / washing activity of the solution in the metal dissolution process that the waste substrate made detailed constitutes a circuit, the more crushing progresses, washing tended to become imperfect and, the more the washing cost is increased. Furthermore, the mixed state, therefore reuse which were ground minutely do not progress, but reclamation processing of the non-dissolving mixture which consists of synthetic resin crushed minutely and a glass fiber is mainly carried out.

[0007] Although the glass fiber which is the support component of a waste substrate, on the other hand, needs whenever [of 800 degrees C or more which receives a heat shock / high stoving temperature] with heating and a screen separation method at the time of cooling, separation of a metal component cannot be completely performed at the wind selection process using a specific gravity difference. Even if it dissolves for every separation matter, it becomes the solution with which each metal component was mixed, and the complexity of a purification process is not canceled, but scorification is the way of thinking of collecting the metals according to individual from an alloy, and is hard to be called approach of carrying out separation

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.ejje>

2005/12/13

[Embodiment of the Invention] Among the resin sections and the circuit sections which constitute a printed circuit board, this invention is a method of collecting the valuables from the discarded printed circuit board which is characterized by dissolving and collecting the metals which constitute the above-mentioned circuit section, after carrying out dissolution separation of the resinous principle of the above-mentioned resin section.

[0016] Hereafter, this invention is explained based on a drawing. Drawing 1 is the chart Fig. showing each process in the method of collecting the valuables from a printed circuit board this invention was discarded, drawing 2 is the flow Fig. showing the flow of the matter in a resin dissolution washing process, and drawing 3 is the flow Fig. showing the flow of the matter in a base-metal dissolution washing process and a noble-metals dissolution washing process.

[0017] As shown in drawing 1, the method of collecting the above-mentioned valuables of this invention consists of the resin dissolution washing process, the base-metal dissolution washing process, and the noble-metals dissolution washing process.

[0018] In this invention, a resin dissolution washing process is performed first, the conductor of the monolayer in which the semiconductor chip was carried as a target waste substrate by this invention, for example, or two or more layers — the package substrate which has a circuit is mentioned.

[0019] As these waste substrates were mentioned above, it consists of the resin section and the circuit section, and, as for the resin section, the glass fiber etc. is usually contained as reinforcing materials other than synthetic resin. As a resinous principle which constitutes the resin section, an epoxy resin, phenol resin, polyimide resin, polyamide resin, maleimide resin, etc. are mentioned, for example. Moreover, the circuit section consists of base metal, such as Cu, aluminum, nickel, and Cr, and noble metals, such as Au, Ag, and Pd, and noble metals, such as Au, are formed as a protective layer for protecting the part which a circuit exposes from oxidation.

[0020] In the above-mentioned resin dissolution washing process, as shown in drawing 2, where all the valves are closed, a waste substrate is put into a reactor 1. After opening Valves 5a, 5d, and 5e, operating chemicals feed pump 2a and pouring in a resin solution into a reactor 1 via the heat exchanger 4 for preheating from the resin dissolution cistern 3. Valves 5a, 5d, and 5e are closed, a reactor 1 is made into a sealing condition, with the heater means formed in the reactor 1, a reactor 1 is heated and pressurized and the resinous principle which constitutes the resin section of a waste substrate is changed into a liquid condition from a solid state.

[0021] And after opening valve 5b and carrying out filtration separation of the liquid component and solid-state component in a reactor 1 with a filter 9, the steam which opens the penetrant remover and/or 5f of valves which open valve 5c and are poured in from the penetrant remover tub 6 with penetrant remover perfusion pump 2b, and is poured in washes the solid-state component on a reactor 1 and a filter 9. In addition, the above-mentioned liquid component is a mixed liquor object with the resin solution used for the dissolution of the resinous principle which dissolved at the above-mentioned heating / pressurization process, and this resinous principle, and the difference of specific gravity can separate this liquid component into water and a pitch solution product. Moreover, the above-mentioned solid-state component is the dissolution residue containing a glass fiber and the metal (base metal and noble metals) which constitutes the circuit section.

[0022] The hatch way for carrying in a waste substrate to the interior is prepared, and the reactor 1 is connected to the heat exchanger 4 for preheating, a filter 9, and a trap 8 through a valve and piping, respectively. As such a reactor 1, the autoclave which is excellent in an elevated temperature, high pressure, and an airtight property can be mentioned, for example.

[0023] As for the above-mentioned resin solution, it is desirable that they are the water solution 50 which contained alkali chemicals to the waste substrate 1 weight section — the 100 weight sections. As the above-mentioned alkali chemicals, for example, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, etc. are mentioned, and, as for the pH, being adjusted to 8.5 to about 9.0 is desirable.

[0024] Whenever [stoving temperature / of a reactor 1] has desirable 260-500 degrees C, and its 320-480 degrees C are more desirable. Although a resinous principle can be completely dissolved if a resinous principle may fully be unable to be dissolved as whenever [stoving

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.ejje>

2005/12/13

recovery efficient easily.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, in crushing / dissolution approach of a waste substrate, if it is going to gather metal recovery, and a waste substrate must be crushed minutely and will be crushed minutely in this way, reuse will become difficult. On the other hand, if it is **** crushing and a waste substrate is cleared up, metal recovery will fail. Moreover, if the aqua regia which dissolves both the method of raising, noble metals, and base metal for recovery in coincidence forcibly was used, since the mixture liquid of noble metals and base metal would be obtained, the dilemma that a separation process became complicated had arisen.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention is made in order to solve the above-mentioned technical problem, and it offers how the metal which forms a circuit is recoverable efficient where noble metals and base metal are moreover divided in the approach of collecting valuables from a waste substrate, without crushing a waste substrate minutely.

[0010] That is, this invention is a method of collecting the valuables from the discarded printed circuit board, and among the resin sections and the circuit sections which constitute the above-mentioned printed circuit board, after it carries out dissolution separation of the resinous principle of the above-mentioned resin section, it is a method of collecting the valuables from the discarded printed circuit board which is characterized by dissolving and collecting the metals which constitute the above-mentioned circuit section.

[0011] It is using the approach of carrying out heating / pressurization hydrolyzation processing, for example, although especially the approach of carrying out dissolution separation of the above-mentioned resinous principle is not limited in the method of collecting the above-mentioned valuables, and after exposing the metal side of the circuit section which carried out dissolution separation in the above-mentioned resinous principle, and was covered in the above-mentioned resin section, it is desirable in dissolving and collecting the metal constitute the above-mentioned circuit section. Furthermore, in case dissolution recovery of the metal is carried out, it is desirable to carry out the sequential dissolution and to collect the base metal and noble metals which are metals which constitute the circuit section according to an individual.

[0012] Thus, a water solution can be made to be able to contact, heating and pressurizing a waste substrate within a reactor, the synthetic-resin component which constitutes the resin section can be changed from a solid-state to a liquid, it can dissociate with a glass fiber, and these metals can be efficiently collected by adopting the approach of dissolving the metal component which constitutes a circuit from space which this produced.

[0013] That is, it become usable [common acids such as a hydrochloric acid which the tooth space which the resin section occupied serve as space by the above-mentioned approach, can be contact to a solution in a location directly countless to coincidence, do not dissolve noble metals since base metal, such as copper which formed the circuit within the substrate, will be in the condition be exposed to space from the condition covered by resin, but dissolve only base metal]. It becomes unnecessary consequently, to be able to use an aqua regia, a cyanidation salt, etc., to be able to dissolve noble metals, and to separate noble metals from the mixed liquor of base metal and noble metals like before after the dissolution / separation of base metal. Therefore, base metal and noble metals can obtain the solution separated from the beginning, and can simplify a purification process.

[0014] Moreover, the time amount which the dissolution takes at the same time the need of making concentration of a solution into high concentration in order that the solution which dissolved the metal like before since it was easily quick in the metal which exposed the solution, and many locations and coincidence was contacted may dissolve the metal of the back further is lost can be shortened more sharply than before, and necessary minimum has little dissolution volume and it can carry out. Hereafter, the gestalt of operation explains this invention concretely.

[0015]

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.ejje>

2005/12/13

temperature] is less than 260 degrees C, and whenever [stoving temperature] exceeds 500 degrees C on the other hand, in order to prevent breakage of a reactor 1, it is necessary to consider as very large-scale equipment, and a problem arises in respect of cost. The occurring gas can be discharged outside via a trap 8 from 5d of valves. In addition, if whenever [stoving temperature] (reaction temperature) is raised at 295 degrees C or more, the dissolution rate of a resinous principle will improve. The relation between reaction temperature and weight reduction of a laminated circuit board (N-PGA waste substrate) is shown in the following table 1.

[0025]

[Table 1]

反応温度と重量減量 (圧力: 2.0 MPa、保持時間: 3.0 分)

| 反応温度 (°C) | 重量減量 | 重量減少 |
|-----------|-----------|-----------|
| 250 | 0.220 g/枚 | — |
| 250 | 0.061 g/枚 | 0.178 g/枚 |
| 280 | 0.745 g/枚 | 0.404 g/枚 |
| 300 | 0.296 g/枚 | 0.931 g/枚 |
| 320 | 7.462 g/枚 | 1.767 g/枚 |
| 350 | 7.397 g/枚 | 1.832 g/枚 |

[0026] As for the pressurization of a reactor 1, it is desirable that it is 12-25MPa, and it is more desirable that it is 14.6-23MPa. A reactor 1 may be damaged if a resinous principle may fully be unable to be dissolved as pressurization is less than 12 MPa, and pressurization exceeds 25MPa(s) on the other hand.

[0027] As for heating / pressurization time amount of a reactor 1, it is desirable that it is 10 - 120 minutes, and it is more desirable that it is 20 - 40 minutes. If a resinous principle may fully be unable to be dissolved as heating / pressurization time amount is less than 10 minutes, and it exceeds 120 minutes on the other hand, since most advance of the dissolution of a resinous principle will no longer be seen, if it continues more than this, decline in working efficiency will be caused.

[0028] By heating and pressurizing the waste substrate carried in into the reactor 1 with a resin solution on such conditions, the resinous principle which constitutes the resin section in a waste substrate can decompose even into the liquid condition of a low-molecular condition, and the resinous principle and glass fiber which constituted the above-mentioned resin section can be separated.

[0029] Subsequently, a base-metal dissolution washing process is performed. As shown in drawing 3, after supplying the dissolution residue of the waste substrate picked out from the reactor where all the valves are closed to dissolve 10 at this base-metal dissolution washing process, valve 15a is opened, a common acid is poured into dissolve 10 from the base-metal dissolution cistern 13 which stored the solution of base metal using chemicals feed pump 12a, and the base metal which constitutes the circuit section is dissolved. Then, valve 15b is opened, it filters with a filter 19, base-metal dissolution residue and base-metal content liquid are separated, and base-metal content liquid is stored in base-metal cistern 17a. In addition, in case the above-mentioned base metal dissolves, gas occurs, but after this gas that occurred is washed through the gas-scrubbing tub 14, it is discharged outside.

[0030] Next, after closing Valves 15a and 15b, Valves 15c and 15d are opened, the penetrant remover poured in by penetrant remover perfusion pump 12c from the penetrant remover layer 18 and/or the steam which opens 15h of valves and is poured in wash the base-metal dissolution residue of dissolve 10, and washing wastewater is stored in penetrant remover wastewater tub 17b. After this base-metal dissolution washing process is completed, all valves are closed again.

[0031] As a common acid which dissolves base metal, a hydrochloric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, a phosphoric acid, etc. are mentioned, for example. For example, when using a hydrochloric

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.ejje>

2005/12/13

acid as a common acid, the concentration has 3-desirable 6N. Therefore, although such an acid is stored in the base-metal dissolution cistern 13 and poured into dissolver 10, the technique warmed in order to shorten dissolution time amount in that case is not eliminated.

[0032] Subsequently, a noble-metals dissolution washing process is performed. At this noble-metals dissolution washing process, as shown in drawing 3, after opening valve 15c, pouring a noble-metals solution into dissolver 10 from the noble-metals dissolution cistern 14 which stored the solution of noble metals using chemicals feed pump 12b and dissolving the noble metals in base-metal dissolution residue, 15f of valves is opened, it filters with a filter 19, noble-metals dissolution residue and noble-metals content liquid are separated, and noble-metals content liquid is stored in noble-metals cistern 18a. In addition, in case the above-mentioned noble metals dissolve, gas occurs, but after this gas that occurred is washed through the gas-scrubbing tub 14, it is discharged outside.

[0033] Next, after closing Valves 15c and 15f, Valves 15c and 15g are opened, the penetrant remover poured in by penetrant remover perfusion pump 12c from the penetrant remover tub 16 and/or the steam which opens 15h of valves and is poured in wash the noble-metals dissolution residue of dissolver 10, and washing wastewater is stored in penetrant remover wastewater tub 18b. The above-mentioned noble-metals dissolution residue which remained on the filter 19 is the glass fiber which was the component of fiberglass reinforced plastics.

[0034] As a solution which dissolves the noble metals which constitute the circuit section, an aqua regia, cyanidation salting in liquid, etc. are mentioned, for example. For example, as a solution which dissolves noble metals, when using cyanidation salting in liquid, the concentration has desirable 0.01 - 1 mol/L. Therefore, although such a solution is stored in the noble-metals dissolution cistern 14 and poured into dissolver 10, it does not eliminate devising the technique warmed in order to shorten dissolution time amount in that case.

[0035]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention, this invention is not limited to these examples.

[0036] In example 1 this example, values were collected for the waste substrate of a plastic package (BGA) substrate. Drawing 4 is the sectional view showing a plastic package substrate typically, the circuit section 22 which consists of base metal, such as copper, is formed on the base substrate 23 containing a glass fiber, and the enveloping layer 21 which consists of noble metals, such as gold, is formed in the both ends which a circuit exposes.

[0037] In this example, after putting the waste substrate (2.19781g/(sheet)) of the plastic package substrate of such a configuration into a reactor, 100g of sodium-hydroxide water solutions adjusted to pH8.5 was poured into this reactor, and it decompressed and washed, after heating and pressurizing and holding for 10 minutes to 320 degrees C and 15MPa. And it rinsed, after dissolving the base metal in dissolution residue (Cu) using a 4-N hydrochloric acid, and subsequently, it rinsed, after dissolving noble metals (Au) with an aqua regia. Consequently, as shown in Table 2, to the following example 1 of a comparison performed with the conventional method, 434.16mg was recoverable, since [271 times as many as this] gold was exposed from the beginning, a difference did not produce copper, and the same amounts as 0.03mg were able to be collected.

[0038] After carrying out comparatively two waste substrates of the plastic package substrate of the same configuration as example of comparison 1 example 1, aqua-regia processing was carried out and base metal (Cu) and noble metals (Au) were collected to coincidence. The result is shown in Table 2.

[0039]

[Table 2]

(温度 320℃、圧力 15MPa、時間 10分)

| | 銅回収量 | 金回収量 | 金回収率 |
|-------|--------|----------|--------|
| 実施例 1 | 2.198g | 434.16mg | 0.03mg |
| 比較例 1 | — | 1.80mg | 0.03mg |

[0040] as a result of processing the waste substrate (1.80957g/(sheet)) of a plastic package substrate which is different in example 2 example 1 on the same conditions as an example 1, it is shown in Table 3 — as — the example 2 of a comparison — comparing — copper — 972 times as many 350.04mg and gold as this — 3.5 times — 0.095mg was recoverable.

[0041] After carrying out comparatively two waste substrates of the plastic package substrate of the same configuration as example of comparison 2 example 2, aqua-regia processing was carried out and base metal (Cu) and noble metals (Au) were collected to coincidence. The result is shown in Table 3.

[0042]

[Table 3]

(温度 320℃、圧力 15MPa、時間 10分)

| | 銅回収量 | 金回収量 | 金回収率 |
|-------|--------|----------|---------|
| 実施例 2 | 1.809g | 350.04mg | 0.10mg |
| 比較例 2 | — | 0.36mg | <0.03mg |

[0043] In example 3 this example, values were collected for the waste substrate of a laminated circuit board. Drawing 5 is the sectional view showing a laminated circuit board typically, on both sides of the resin insulating layer 24 between layers, two or more layer laminating formation of the circuit 22 which consists of base metal, such as copper, is carried out on the base substrate 23 containing a glass fiber, and the enveloping layer 21 which consists of noble metals, such as gold, is formed in the edge which a circuit exposes.

[0044] After putting into a reactor the waste substrate (9.22511g/(sheet)) of a laminated circuit board shown in drawing 5, 875g of sodium-hydroxide water solutions adjusted to pH8.5 was poured into this reactor, and it decompressed and washed, after heating and pressurizing and holding for 20 minutes to 350 degrees C and 20MPa. And it rinsed, after dissolving the base metal in dissolution residue (Cu) using a 4-N hydrochloric acid, and subsequently, it rinsed, after dissolving noble metals (Au) with an aqua regia. Consequently, as shown in Table 4, 12 times as many 653mg and gold as this were able to collect 1.5 times as many 2.968mg as this for copper to the following example 3 of a comparison performed with the conventional method.

[0045] After carrying out comparatively two waste substrates of the laminated circuit board of the same configuration as example of comparison 3 example 3, aqua-regia processing was carried out and base metal (Cu) and noble metals (Au) were collected to coincidence. The result is shown in Table 4.

[0046]

[Table 4]

(温度 350℃、圧力 20MPa、時間 20分)

| | 銅回収量 | 金回収量 | 金回収率 |
|-------|--------|----------|--------|
| 実施例 3 | 9.229g | 653.16mg | 2.97mg |
| 比較例 3 | — | 52.81mg | 1.94mg |

[0047]

[Effect of the Invention] If the method of collecting the valuables from a printed circuit board this invention was discarded is used so that clearly from the above explanation, the area which the resinous principle occupied will become space, the circuit metal part covered with the resinous principle is exposed, the base metal which constitutes the circuit section can be easily dissolved now in a common acid, and the separation dissolution of it with noble metals will be attained at the following process. For this reason, the recovery of base metal improves sharply, a separation process with noble metals becomes unnecessary, and the contribution to industry is large.

[Translation done.]